

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service with sufficient postage as First Class Mail, in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Va. 22313-1450

Dated: December 10, 2003 Signature: _____

(Eileen Sheffield)

Docket.: NY-DNAG-258

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Patent Application of:
Dawidowski, et al.

Application No.: 10/627,596

Group Art Unit: N/A

Filed: July 25, 2003

Examiner: Not Yet Assigned

For: METHOD FOR THE PREPARATION OF
LITHIUM ALUMINUM HYDRIDE
SOLUTIONS

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria VA. 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| Country | Application No. | Date |
|---------|-----------------|-----------------|
| Germany | 102 37 441.2 | August 16, 2002 |

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 50-0624, under Order No. NY-DNAG-258-US from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: December 10, 2003

Respectfully submitted,

By _____
James R. Crawford
Registration No.: 39,155
FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.
666 Fifth Avenue
New York, New York 10103
(212) 318-3000
(212) 318-3400 (Fax)
Attorneys for Applicant

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 37 441.4
Anmeldetag: 16. August 2002
Anmelder/Inhaber: Chemetall GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
Lithiumaluminiumhydridlösungen
IPC: C 01 B 6/24

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

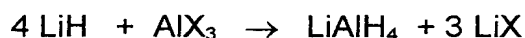


Stemme

Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen.

Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) wird industriell hergestellt durch Reaktion
5 von Lithiumhydrid (LiH) mit einem Aluminiumhalogenid (AlX_3) nach der Methode von Schlesinger (Finholt, A.F., Bond, A.C. and Schlesinger H.I.J., JACS, 69, 1199 (1947)):

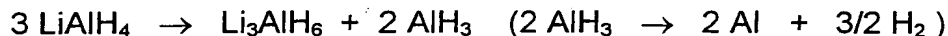


Dabei ist $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ oder I , wobei Cl am gebräuchlichsten ist. Als
10 Lösungsmittel werden Ether verwendet. Kommerziell angebotene LiAlH_4 -Lösungen enthalten aufgrund der damit verbundenen Explosionsgefahr in der Regel keinen Diethylether sondern werden als 10 %-ige Lösung in THF oder 15 %-ige Lösung in THF/Toluol bereitgestellt.

Um zu einer Lösung von LiAlH_4 in THF zu gelangen, kann die Synthese in
15 THF durchgeführt werden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zum einen die eingesetzten Aluminiumhalogenide (bevorzugt AlCl_3) nur schlecht in THF löslich sind und zum anderen die entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt LiCl) relativ gut in THF löslich sind. So weist dieses Verfahren eine relativ niedrige Synthesekonzentration auf und führt zu Lösungen mit
20 einem relativ hohen Gehalt an Halogenidverunreinigungen.

Aus diesem Grunde werden Lösungen von LiAlH_4 in THF so hergestellt, dass zuerst die Synthese von LiAlH_4 in Diethylether durchgeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Löslichkeit der Aluminiumhalogenide (bevorzugt AlCl_3) in Diethylether relativ hoch ist und andererseits die Löslichkeit der
25 entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt LiCl) in Diethylether relativ schlecht ist. Die erhaltene LiAlH_4 -Lösung in Diethylether wird anschließend zur Trockene eingedampft, und das feste LiAlH_4 -Pulver wird im gewünschten

Lösungsmittel (z.B. THF oder THF/Toluol) aufgelöst. Von Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die thermische Belastung des LiAlH_4 beim Eindampfen zu einer teilweisen Zersetzung führt:



- 5 Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, dass zunächst aus einer Lösung unter hohem Energieaufwand ein Feststoff hergestellt wird, der anschließend wieder gelöst wird.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Diethylether freien LiAlH_4 -Lösungen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik beseitigt und insbesondere die Isolierung und Wiederauflösung von LiAlH_4 vermeidet.
- 10

- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von LiAlH_4 -Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH_4 größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH_4 , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.
- 15

- Als bevorzugte Lösungsmittel können Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran und Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie z.B. Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind THF und 2-Methyl-THF. Auch Amine, deren Komplexierungsenergie mit LiAlH_4 höher ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH_4 , können eingesetzt werden. Gegebenenfalls müssen die Komplexierungsenergien von vorgesehenen Lösungsmitteln in Vorversuchen bestimmt werden.
- 20
- 25

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass nach erfolgter Reaktion von LiH mit AlX_3 (bevorzugt ist $X = Cl$) in Diethylether die Syntheselösung bei bevorzugt 50 bis 70 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, so viel Diethylether abdestilliert wird, dass bevorzugt eine ca. 20 %-ige Lösung von

5 LiAlH₄ in Diethylether entsteht. Die Destillation des Diethylethers wird anfangs bei der Siedetemperatur des Diethylethers durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Destillation liegen die bevorzugten Temperaturen bei 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt bei 55 bis 65 °C. Bevorzugt wird bei der Destillation Vakuum angelegt. Die erhaltene bevorzugte 20 %-ige Lösung

10 entspricht einem Komplex von einem Mol LiAlH₄ mit 2 Mol Diethylether. Anschließend wird das Lösungsmittel zugefügt. Bevorzugt wird mindestens eine der verbliebenen Diethylethermenge äquivalente Menge (auf Mol-Basis), besonders bevorzugt 2 bis 5 Mol-Äquivalente Lösungsmittel zugefügt. Der frei werdende Diethylether wird abdestilliert. Die Destillation

15 wird bevorzugt unter Anlegen von Vakuum bei bevorzugten Temperaturen von 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, durchgeführt. Auf diese Weise erfährt das LiAlH₄ nur eine vergleichsweise geringe thermische Belastung. Zur vollständigen Entfernung des Diethylethers kann solange Lösungsmittel nachgesetzt und abdestilliert werden, bis in der LiAlH₄-Lösung

20 kein Diethylether mehr nachweisbar ist. Auch kann von vornherein eine größere Menge Lösungsmittel zugesetzt werden. Das erhaltene Destillat (Diethylether und Lösungsmittel) kann nach Rektifikation wieder eingesetzt werden.

Die erhaltene 20 %-ige Lösung ist farblos und nahezu klar, Zersetzungs-

25 produkte des LiAlH₄ lassen sich nicht oder kaum nachweisen. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel ist die 20 %-ige Lösung zwar viskos, in der Kälte (bis -20 °C) kristallisiert aber kein LiAlH₄ aus, so dass eine solche Lösung kommerziell vertrieben werden kann. Auch kann eine 20 %-ige LiAlH₄-Lösung mit einem Kohlenwasserstoff, wie z.B. Toluol (oder Xylol,

30 Mesitylen, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) verdünnt werden. Der Kohlenwasserstoff kann auch bereits

zur Reaktionslösung aus LiAlH_4 in Diethylether zugegeben werden. Bei der anschließenden Zugabe des Lösungsmittels (welches die höhere Komplexierungsenergie mit LiAlH_4 aufweist) und der Abdestillation des Diethylethers stört der Kohlenwasserstoff nicht.

- 5 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass sich LiAlH_4 -Lösungen (mit einem anderen Lösungsmittel als Diethylether) direkt aus der Syntheselösung durch Lösungsmitteltausch herstellen lassen. Die energetisch ungünstige Isolierung des LiAlH_4 durch thermische Trocknung und die damit verbundenen Verluste durch thermische Zersetzung werden
- 10 vorteilhafter Weise vermieden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Komplexierung von LiAlH_4 mit THF, Bestimmung der Komplexierungsenergien

- 15 In einem 0,8 –Liter-Reaktor wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,0 g LiAlH_4 -Pulver (103 mmol) in 222,5 g Toluol bei 20 °C vorgelegt. Zur Bestimmung der Wärmekapazität dieses Gemisches wurde mit einem Kalorimeter Typ RC1 der Firma Mettler-Toledo eine Temperaturreihe von 20 °C auf 25 °C gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ($C_p = 1,94 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$). Dann wurden bei $T_0 = 25 \text{ °C}$ innerhalb von 30 Minuten 15,3 g
- 20 Diethylether (206 mmol) zudosiert und 30 Minuten nachreagiert. Anschließend wurden zu dieser Lösung innerhalb von 30 Minuten 14,9 g Tetrahydrofuran (206 mmol) zugefügt und 30 Minuten nachreagiert. Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Gesamtgemisches aus LiAlH_4 , Toluol, Diethylether und THF wurde eine Temperaturreihe von 25 °C auf 20 °C
- 25 gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ($C_p = 1,97 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$). Die rechnerisch ermittelten Komplexierungsenergien ergaben für den

1. Schritt (Diethyletherkomplexierung): $\Delta H = - 34,1 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$
2. Schritt (Tetrahydrofuran komplexierung): $\Delta H = - 35,0 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$.

Das bereits durch Diethylether komplexierte LiAlH_4 gab bei der Umsetzung mit THF weitere Energie (35,0 kJ/mol LiAlH_4) ab.

5 Beispiel 2: Destillative Entfernung des Diethylethers aus einer Lösung von LiAlH_4 in Diethylether und THF

250 g der unter 1 bereiteten toluolhaltigen Lösung von LiAlH_4 mit Diethylether und Tetrahydrofuran im molaren Verhältnis von 1 : 2 : 2 (LiAlH_4 : Diethylether : THF) wurden im Ölbad (80 °C) zunächst bei Normaldruck (Stickstoffatmosphäre) und anschließend im Vakuum (bis 150 mbar) destilliert. Es verblieben 169 g klare Lösung, die ein molares Verhältnis von Diethylether : THF von 0,1 : 1 zeigte. Es wurden nochmals 1,7 g THF (2,3 mmol) zugesetzt und erneut unter gleichen Bedingungen destilliert. In der erhaltenen Lösung ließ sich H-NMR spektroskopisch kein Diethylether mehr nachweisen.

Beispiel 3: Umsolvatisieren einer LiAlH_4 / Diethylether – Lösung mit THF

149 g einer 21 %-igen Lösung von LiAlH_4 in Diethylether (825 mmol LiAlH_4 + 1650 mmol Diethylether) wurden im 500-ml-Doppelmantelreaktor bei Raumtemperatur mit 178 g THF (2475 mmol) versetzt, entsprechend einem Verhältnis von LiAlH_4 : Diethylether : THF = 1 : 2 : 3). Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre bis zum Sieden erwärmt (Innentemperatur von 60 °C). Als bei dieser Temperatur kein Destillat mehr überging, wurde Vakuum angelegt und der Druck allmählich auf 50 mbar abgesenkt. Die Destillation wurde beendet, als kein Destillat mehr überging.

Nach Brechen des Vakuums mittels Stickstoff wurden 143 g einer klaren Lösung mit einem LiAlH_4 -Gehalt von 20,9 Gew.-% erhalten. Im H-NMR

Spektrum war kein Diethylether mehr nachweisbar, das Molverhältnis von LiAlH_4 : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

Beispiel 4: Herstellung einer 15 %-igen LiAlH_4 -Lösung in THF/Toluol

- 123,1 g der Lösung von LiAlH_4 in THF aus Beispiel 3 mit einem LiAlH_4 -
- 5 Gehalt von 677 mmol wurden mit 48,2 g Toluol versetzt. Die Lösung blieb klar und farblos. Der LiAlH_4 -Gehalt lag bei 15 Gew.-%, das Molverhältnis von LiAlH_4 : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von LiAlH_4 -Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert und das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH_4 größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH_4 , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein oder mehrere Ether eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran oder ein Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumhalogenid AlCl_3 eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Syntheselösung von LiAlH_4 in Diethylether durch Abdestillation des Diethylethers eingeengt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der verbleibenden Diethylethermenge mindestens äquivalente (auf Mol-Basis) Menge Lösungsmittel zugefügt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdestillation des Diethylethers unter Vakuum bei Temperaturen von 40 bis 80 °C erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation bei Temperaturen von 55 bis 65 °C erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die LiAlH_4 -Lösung mit einem Kohlenwasserstoff verdünnt wird.

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von LiAlH_4 -lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH_4 größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH_4 , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.